

氏 名	橘 ゆかり
学 位 の 種 類	博 士 (生活科学)
学 位 記 番 号	第 4508 号
学位授与年月日	平成 16 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当者
学 位 論 文 名	Establishment of An Antioxidant Activity Assessment Method on Oil Stability Index and Evaluation of the Activity of Curry Leaves (<i>Murraya Koenigii</i>) Constituents (抗酸化活性評価法の確立とカレーリーフ (<i>Murraya koenigii</i>) 成分の抗酸化活性)
論文審査委員	主 査 教 授 中 谷 延 二 副主査 教 授 山 口 英 昌 副主査 教 授 山 本 由 喜 子

論 文 内 容 の 要 旨

油脂および油脂含有食品の酸化は調理や加工の過程において避けて通れない問題である。酸化油脂は風味が劣化するだけでなく、栄養価の低下ももたらす。これまでに酸化劣化油の指標として様々な評価法が用いられてきたが、加熱酸化油の安定性を測定するとき、酸化した油脂の二次生成物の値が急激に上昇するまでの酸化誘導時間を測定するのが一般的である。これまでに広く用いられてきた酸化安定度の試験法の一つに Active Oxygen Method (AOM 試験法) がある。しかし AOM 試験は過酸化物質の測定を繰り返し行う必要があり、試料も大量に必要で、急激な酸化誘導時には誘導期を正確に測定できない欠点がある。近年、AOM 試験法に代わる方法として、OSI (Oil Stability Index) 試験法が開発されてきた。OSI 試験法は油脂の酸化分解物である有機酸を水中に捕捉し、その誘導時間を経時的に測定する方法である。本研究では、加熱酸化油系において OSI を測定することにより抗酸化物質の活性評価法を確立することを試みた。加熱酸化油における抗酸化活性を測定する指標として、OSI 測定法を確立した。リノール酸メチルを基質とするモデル油を用いた測定では、香辛料の抗酸化活性を測定することが可能であることが示された。確立した OSI 法を用いて熱帯の香辛植物をスクリーニングし、カレーリーフ (*Murraya koenigii*) に非常に強い活性が認められた。このカレーリーフに含まれる抗酸化活性成分の解明を進めた結果、euchrestine-B (1), bismurrayafoline E (2), mahanine (3), mahanimbicine (4), mahanimbine (5), koenimbine (6), 0-methylmurrayamine A (7), 0-methylmahanine (8), isomahanine (9), bismahanine (10), bispyrayafoline (11) および 8, 10'-[3, 3', 11, 11'-tetrahydro-9, 9'dihydroxy-3, 3', 5, 8'-tetramethyl-3,3'-bis(4-methyl-3-pentenyl)]bipyran[3,2-a]carbazole (12) を単離し構造解析を行った。化合物 2, 10, 11 および 12 はカルバゾールの 2 量体であった。化合物 1 と 3 は *M. koenigii* から初めて単離され、化合物 7 と 8 は天然から初めて単離された。化合物 12 は新規化合物であった。12 種のカルバゾール化合物を単離し、構造を解明した。さらに、カレーリーフの抽出物および塩化メチレン抽出物から単離した 12 種のカルバゾール化合物の抗酸化活性を測定した。その結果、フェノール性水酸基を有するカルバゾールはモデル油を用いた OSI 測定および DPPH ラジカル消去活性測定において強い抗酸化活性を示すことを見いだした。また、DPPH ラジカル消去活性測定においては、フェノール性水酸基を持たないカルバゾール化合物の中にも、抗酸化活性を示すものを見いだした。調理過程を想定した酸化において、カレーリーフは非常に強い抗酸化活性を示すが、その抗酸化活性は主として水酸基を有するカルバゾール化合物であることを明らかにした。

論文審査の結果の要旨

油脂および油脂含有食品は容易に酸化されて、食品の品質劣化をもたらす。この油脂の酸化安定性を評価するには種々の試験法が用いられている。また、酸化を抑制するには抗酸化剤の添加や空気、光の遮断などの対策が講じられてきている。

本研究は油脂の安定性を評価する方法のひとつである Oil Stability Index (OSI) 法を基盤にして、抗酸化活性測定法を確立することを試みた。本法を用いて数種の熱帯産香辛植物の抗酸化活性をスクリーニングし、強い抗酸化活性が認められたカレーリーフ (*Murraya koenigii*) に含まれる抗酸化活性成分を探索し、有効な活性成分の精製、単離、化学構造の解析および活性の評価を行った。

本論文は3章から構成されている。第1章ではOSIによる抗酸化活性の評価法の確立を行っている。すなわち、油脂の酸化度を測定する基質としての油脂にラードや大豆油などが用いられている。これらは脂肪酸組成や不飽和脂肪酸量も様々で一定ではなく、評価法として用いるには適切とはいえない。基質にリノール酸メチルを選び、それにシリコン油を加えたモデル油系で測定条件の検討を行った。基準油脂分析試験法に設定されている温度、測定時間などの測定条件を考慮して、シリコン油にリノール酸メチルを10%添加したモデル油を調製し、90 ~ 110 に測定条件を設定した。香辛料に含まれる既知の抗酸化性化合物をこの方法で測定した結果、本抗酸化活性評価法の有効性が証明された。

第2章では、抗酸化性を示したカレーリーフに含まれる成分の精製・単離と構造解析を行っている。カレーリーフはナンヨウザンショウ (*Murraya koenigii*) の葉で、インドや東南アジアの各種料理に風味付けとして用いられている。カレーリーフの乾燥葉を塩化メチレン、70%アセトン水溶液で順次抽出し、後者のアセトンを留去後、酢酸エチル可溶部と水溶部に分画した。抗酸化活性の測定には、前章で確立したOSI測定法を用いた。最も強い活性を示した塩化メチレン抽出物を各種カラムクロマトグラフィによって繰り返し精製し、12種の化合物を単離した。NMR, MS, UV等の機器分析の結果、複雑な構造をもつカルバゾール骨格を有する化合物であることを解明した。イソプレニル基、ゲラニル基、水酸基、メチル基などの置換基と位置を解析し、12種を euchrestine-B (1), bismurrayafoline E (2), mahanine (3), mahanimbicine (4), mahanimbine (5), koenimbine (6), 0-methylmurrayamine A (7), 0-methylmahanine (8), isomahanine (9), bismahanine (10), bispyrayafoline (11)および8, 10'-[3, 3', 11, 11'-tetrahydro-9, 9'dihydroxy-3, 3', 5, 8'-tetramethyl-3, 3'-bis(4-methyl-3-pentenyl)]bipyran[3,2-a]carbazole (12)と決定した。化合物1と3はカレーリーフからは初めて単離され、化合物7、8、12は新規化合物であった。

第3章はカレーリーフおよびカレーリーフより単離されたカルバゾール化合物の抗酸化活性を測定している。本OSI測定法では植物試料を原体のまま抗酸化活性を測定することができる。そこで、調理過程を想定して、カレーリーフの乾燥葉をそのままモデル油に添加し、加熱通気下でOSIを測定したところ、モデル油の酸化安定度を高めた。また粉砕したカレーリーフを添加した場合、粉砕しなかったものに比べてより高い酸化安定性が認められ、調理時における添加形態に示唆を与える結果を得ている。次に、カレーリーフの抽出物および単離化合物の抗酸化活性を評価したところ、塩化メチレン抽出物と酢酸エチル抽出物に強い抗酸化活性が認められた。塩化メチレン抽出物から単離された12種のカルバゾール化合物の抗酸化活性をOSI測定法で評価したところ、化合物1, 3, 9および10の抗酸化活性が最も強く、抗酸化剤である α -トコフェロール以上の抗酸化活性を示した。また、化合物11, 12は α -トコフェロールと同等の熱酸化安定性を示した。OSI測定において、カレーリーフの抗酸化活性はフェノール性水酸基を持つカルバゾールによるものと考えられた。

あわせて抗酸化評価のひとつの指標である DPPH ラジカル消去活性を測定した。その結果、フェノール性水酸基を有するカルバゾール類には強いラジカル消去活性を有することを認めた。化学構造と抗酸化活性の相関にも検討を加え、示唆に富む知見を得ている。

上記のように本論文は加熱酸化油における抗酸化活性を測定する指標として、OSI測定法を確立した。本法

を用いて熱帯の香辛植物をスクリーニングし、カレーリーフに非常に強い抗酸化活性を見出した。カレーリーフに含まれる抗酸化活性成分の解明を進めた結果、12 種のカルバゾール化合物を単離し、構造を解明した。12 種のうちフェノール性水酸基を有するカルバゾールはモデル油を用いた OSI 測定および DPPH ラジカル消去活性測定において強い抗酸化活性を示すことが明らかになった。

これらの知見や考察は、食品機能化学の分野において重要かつ有用な示唆を与えるものであり、本論文は博士（生活科学）の学位を授与するに値するものと判断した。